

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-260609

(43)Date of publication of application : 16.09.1992

(51)Int.Cl. C01B 33/152
G02B 3/00

(21)Application number : 03-042799 (71)Applicant : OLYMPUS OPTICAL CO LTD

(22)Date of filing : 15.02.1991 (72)Inventor : YAMANE MASAYUKI
INAMI MINORU

(54) PRODUCTION OF OPTICAL ELEMENT WITH REFRACTIVE INDEX DISTRIBUTION TYPE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title optical element increased in the difference in the refractive index between its central part and outer peripheral part.

CONSTITUTION: A process where metallic salts are dissolved and fixed, out of a wet gel obtained from a sol containing (A) a silicone alkoxide and (B) metallic salts capable of raising refractive index, is repeated several times. For the first concentration distribution-providing process, an appropriate period o time during which the solution to be immersed reaches the center of the gel, the metallic salts are dissolved, and the resulting components dissolved are diffused out of the gel is set as distribution-providing time. For the remaining processes, it is intended that the metallic salt concentrations at the center of the get be maintained, and the period of time during which the solution to be immersed does not reach the center of the get is calculated from its diffusion rate, and then immersing operation is made.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-260609

(43)公開日 平成4年(1992)9月16日

(51)Int.Cl.[®]
C 0 1 B 33/152
G 0 2 B 3/00

識別記号
Z 6971-4G
B 6971-4G
B 7036-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21)出願番号

特願平3-42799

(22)出願日

平成3年(1991)2月15日

(71)出願人 000000376

オリンパス光学工業株式会社

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号

(72)発明者 山根正之

神奈川県横浜市港北区新吉田町2478-2

(72)発明者 井波実

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリ
ンパス光学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 斎良武

(54)【発明の名称】屈折率分布型光学素子の製造方法

(57)【要約】

【目的】 中心部と外周部との屈折率差を大きくする。
【構成】 シリコンアルコキシドと屈折率を高める金属塩とを含むゾルから得たウェットゲルより金属塩を溶出・固定する工程を複数回行う。1回目の濃度分布付与工程は、浸漬する溶液がゲル中心部まで到達して、金属塩が溶解し、かつその溶解した成分がゲル外へ拡散し得る適当な時間を分布付与時間とする。2回目以降の濃度分布付与工程は、ゲルの中心部の金属塩濃度を保持するよう、浸漬する溶液がゲルの中心部にまでは到達しない時間をその拡散速度から概算し、浸漬する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ソルゲル法による屈折率分布型光学素子の製造方法において、シリコンアルコキシドと屈折率を高める金属塩とを含むソルから得たウェットゲルより前記金属塩を溶出・固定する工程を複数回行うことを特徴とする屈折率分布型光学素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光学レンズなどの製造に適用されるソルゲル法による屈折率分布型光学素子の製造方法に関する。 10

【0002】

【従来の技術】 従来から、径方向に屈折率分布を有する屈折率分布型光学素子の製造方法として、ソルゲル法が実施されている。そのソルゲル法における屈折率分布付与方法としては、例えば J. Non-Cryst. Solids., 85 (1986), 244-246 に記載された方法が知られている。

【0003】 それは、シリコンアルコキシドに屈折率を高める成分として鉛を金属塩の形で添加してソルを調製し、ゲル化させた後に、ウェットゲルを前記金属塩を溶解・拡散し得る溶液に浸漬し、その後金属塩に付与された濃度分布を固定した後、乾燥・焼成するという方法である。 20

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記従来の方法において作製される屈折率分布型光学素子では、外周部での屈折率の低下はある程度見られるものの、その屈折率分布の形成に寄与する金属塩の濃度が充分には低下せず、中心部と外周部との屈折率差 (Δn) は、あまり大きな値のものが得られていなかった。

【0005】 ウェットゲル中の金属塩に分布を付与する溶出液中には、ゲル中に存在する金属成分（イオン）は含まれていないため、ゲルを該溶出液中に浸漬した場合、図2において一点鎖線1で示すように、理論的にはゲル外周部での金属塩の濃度はゼロになると考えられる。しかし、同図において実線2で示すように、実際に外周部の金属塩濃度はゼロにはならず、外周部の屈折率が高い値を示すため、理論値から期待されるほどの大きな Δn は得られていなかった。

【0006】 本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、従来にない大きな Δn を持った屈折率分布型光学素子の製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段および作用】 そこで、上記目的を達成すべく、鋭意検討の結果、金属塩を溶出・固定することからなる屈折率分布付与工程を複数回行うことにより、 Δn の大きな屈折率分布型光学素子を作製できることがわかった。すなわち、金属塩の濃度分布付与工程と、その分布を固定する工程とを従来通り行った

2

後、直ちに乾燥工程へ進まずに、再度金属塩の濃度分布付与工程並びにその分布を固定する工程を行う。この際、ゲルの中心部の金属塩を保持するような条件の下で周辺部のそれをより低くするようを行う。

【0008】 濃度分布付与工程は、浸漬する溶液のゲル内への拡散過程と、屈折率分布付与金属成分の溶解過程と、溶解した成分のゲル外への拡散過程という3つの過程からなる。

【0009】 そこで、1回目の濃度分布付与工程は、図2の実線2に示すように、固定工程後の分布付与金属成分の濃度が凸状分布となるような時間、すなわち浸漬する溶液がゲル中心部まで到達して、屈折率分布付与金属塩が溶解し、かつその溶解した成分がゲル外へ拡散し得る適当な時間を分布付与時間とする。

【0010】 次に、2回目の濃度分布付与工程は、ゲルの中心部の金属塩濃度を保持するように、長漬する溶液がゲルの中心部にまでは到達しない時間をその拡散速度から概算した時間浸漬する。この2回目の浸漬により、外周部のみの屈折率分布付与金属塩濃度が低下し、外周部の屈折率が更に低くなることから、従来にない大きな Δn を実現できる。

【0011】 2回の濃度分布付与のみならず、同様の考え方に基づき、多数回の濃度分布付与を行うことにより、更に Δn を大きくすることができる。多数回の分布付与を行った場合、分布形状を精密に制御することができる。

【0012】

【実施例1】 シリコンテトラメトキシド30.0ml (0.203mol)、シリコンテトラエトキシド30.0ml (0.134mol) およびトリエチルボレート12.4ml (0.0729mol) からなる混合溶液にpH2の塩酸25.0mlを添加し、攪拌して、室温まで冷却した後、1.25mol/lの酢酸鉛水溶液107.6mlと酢酸15.4mlの混合溶液を添加・攪拌し、ソルを調製した。

【0013】 前記ソルを内径3.5mmのポリプロピレン容器内に5.0mmの深さまで入れた後、密封放置し、ウェットゲルを得た。

【0014】 前記ウェットゲルを30℃で5日間熟成した後、60℃で0.61mol/lの酢酸鉛の水-イソプロパノール混合溶液（水：イソプロパノール=2:8 v/o比）に3日間浸漬した。次に、そのウェットゲルを、30℃でイソプロパノール：アセトン=8:2と5:5 (v/o比) の2種の溶液にそれぞれ2日間ずつ順に浸漬した。その後、アセトン中に更に2日間浸漬した。次いで、そのウェットゲルを、30℃で0.61mol/lの酢酸カリウムのエタノール溶液中に8時間浸漬して鉛成分・カリウム成分の濃度分布付与を行った。

【0015】 次に、1回目の濃度分布付与を行った前記ウェットゲルを、30℃でイソプロパノール：アセトン

3

= 5 : 5 (v o 1 比) の溶液と、アセトン中にそれぞれ2日間ずつ順に浸漬した。

【0016】その後、そのウェットゲルを 0. 61 mol / l の酢酸カリウムのエタノール溶液中に1時間浸漬して2回目の鉛成分・カリウム成分の濃度分布を行った。

【0017】次に、前記ウェットゲルを 30°Cでアセトン中に2日間浸漬した後、底部に少量のアセトンを入れたガラス容器中に設置したポリプロピレン台上に前記ウェットゲルを移し、アルミニウム箔で密閉し、30°Cで5日間乾燥させた。

【0018】乾燥した直徑約 20 mm、高さ 30 mm のドライゲルを管状炉に入れ、室温から 460°Cまでは 20°C/h の昇温速度で昇温し、240°Cと 460°Cでそれぞれ 12 時間温度保持を行った。次に、560°Cまでは 15°C/h の昇温速度で昇温し、510°Cと 560°Cでそれぞれ 12 時間温度保持を行った後、室温まで 100°C/h の降温速度で冷却した。なお、460°Cまでは酸素ガスを 50 l/min の流量で流し、その後降温開始までは酸素ガスの代わりにヘリウムガスを流した。これにより、直徑 13.0 mm、長さ 19 mm の透明で泡の無いガラス体が得られた。

【0019】この円柱状ガラス体の長さ方向中央付近の*

4

*断面における径方向の屈折率分布を測定した結果、図 1において実線 3 で示すように、中心部で屈折率 $n_d = 1.670$ 、周辺部で $n_d = 1.588$ であり、屈折率差 (Δn) は、0.082 であった。

【0020】

【比較例】実施例 1 と同様にして作製したウェットゲルに、濃度分布付与を 1 回目の 8 時間のみ行って、乾燥し、焼成して得られたガラス体の長さ方向中央付近の断面における径方向の屈折率分布を測定した結果、図 1 において破線 4 で示すように、中心部で $n_d = 1.670$ 、周辺部で $n_d = 1.608$ であり、屈折率差 (Δn) は 0.062 であった。

【0021】

【実施例 2】実施例 1 と同様にして作製したウェットゲルに、濃度分布付与を 1 回目として 8 時間行い、さらに 2 回目として濃度分布付与時間を 15 分としたもの、30 分としたものの 2 種の濃度分布付与を行ってガラス体を作製し、得られたガラス体の長さ方向中央付近の断面における径方向の屈折率分布を上記と同様に測定したところ、表 1 に示すような Δn の値を得た。

【0022】

【表 1】

	1回目分布付与時間	2回目分布付与時間	Δn
実施例 1	8 時間	1 時間	0.082
実施例 2	8 時間	15 分	0.068
	8 時間	30 分	0.075
比較例	8 時間	—	0.062

【0023】実施例 1、実施例 2 および比較例の結果から、2回目の濃度分布付与工程によって、ゲル外周部の鉛成分の低下の程度はその浸漬時間の長さの程度により違いが見られ、2回目の浸漬時間によって Δn の制御が可能であることがわかった。

【0024】

【実施例 3】実施例 1 と同様に 1 回目の濃度分布付与を 8 時間行い、2 回目に 1 時間行ったウェットゲルを、さらに 3 回目の濃度分布処理として 30 分行ったものと、3 回目の濃度分布処理として 30 分行った後、さらに 4 回目の濃度分布処理として 15 分行ったものとを作製

し、その後それぞれ乾燥・焼成することにより透明なガラス体を得た。

【0025】得られたガラス体の長さ方向中央付近の断面における径方向の屈折率分布を上記と同様に測定した結果と、実施例 1 および比較例の Δn を表 2 に示した。多数回の濃度分布付与工程により、ゲル外周部の鉛成分が、各分布付与工程毎に溶出することによって徐々に低下し、 Δn の制御が可能となることがわかった。

【0026】

【表 2】

5

6

	分布付与時間				Δn
	1回目	2回目	3回目	4回目	
実施例1	8時間	1時間	-	-	0.082
実施例3	8時間	1時間	30分	-	0.080
	8時間	1時間	30分	15分	0.095
比較例	8時間	-	-	-	0.082

【0027】

【発明の効果】以上のように、本発明の製造方法によれば、中心部の屈折率を保持しつつ、外周部の屈折率を低下させることができ、従来にない大きな屈折率差 (Δn)を持った屈折率分布型光学素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1および比較例により得られた

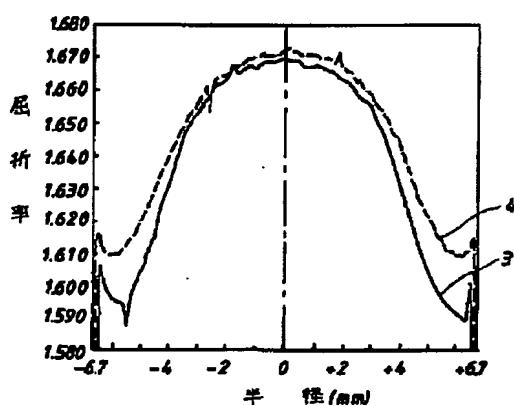
ガラス体の屈折率分布を示すグラフである。

【図2】ウェットゲル中の金属塩濃度分布を示すグラフである。

【数1】

$$n(r) = n_0 + n_1 r^2 + n_2 r^4 + n_3 r^6 + \dots$$

【図1】



【図2】

